AÑO 4. Nº 3. MAYO DE 1917

ENSEÑANZA DE LA QUÍMICA

EXAMEN DE LOS MÉTODOS QUE PUEDEN CONDUCIR AL ESTABLECIMIENTO DE LAS FÓRMULAS CON QUE SE EXPRESAN LAS REACCIONES QUÍMICAS

(*Continuación*)

IV.

Método directo basado en el análisis indeterminado de primer grado, para buscar por el cálculo los coeficientes de una ecuación química.

En nuestro anterior trabajo, publicado en el Archivo de Ciencias de la Educación, marzo de 1916, se ha expuesto y publicado con tal profusión de ejemplos que sería ocioso volver a lo mismo con prolijos detalles. Pero lo curioso, si no la importancia, de algunas reacciones últimamente estudiadas nos mueve a ofrecerlas aquí.

Por otra parte, cuando se envió a la imprenta el referido trabajo, no conocíamos el llamado *principio de la independencia de las reacciones químicas,* ni por tanto habíamos podido aplicarle a simplificar el penoso trabajo de cálculo que supone las reacciones originantes de sistemas *más que indeterminados* y en que las *funciones* halladas dependen de *dos o más incógnitas.*

En este interregno tuvimos conocimiento de la aparición del opúsculo del doctor Sorkau, quien dedica los capítulos tercero y cuarto a la resolución del problema por el *método algebráico;* y como hay diferencias en el modo de encarar la cuestión entre el citado profesor y nosotros, creemos que no estará fuera de lugar hacer ver que por una u otra vía puede llegarse a idénticos resultados.

Entendemos, además, que ha de resultar instructivo presentar la investigación de ambos modos, pues si el uno aparece cómodo porque obvia dificultades de cálculo, el otro ofrece interés porque lleva a resultados imprevistos y cuando menos curiosos.

---

*Reacciones cuya ecuación simbólica origina sistemas más que indeterminados*s

A. *El número de incógnitas excede en dos al de las ecuaciones.*

Ejemplo 1º—*Formación del cobalti—nitrito de potasio* —(Sal de Fischer).

Vimos en el ejemplo 19º, del § III, que por un desarrollo metódico el doctor Sorkau, obtiene esta fórmula:

$$Co(NO_3)_2 + 7\,KNO_2 + 2\,C_2H_4O_2 = Co\,K_3\,(NO_2)_6 + 2\,KNO_3 + 2\,KC_2H_3O_2 + H_2O + NO. \text{ (Sal de Fischer).}$$

Vamos a justificarla con las ecuaciones atómicas. Sea la reacción simbólica:

$$s.Co\,(NO_3)_2 + t.KNO_2 + u.C_2H_4O_2 = v.Co\,K_3\,(NO_2)_6 + w.KNO_3 + x.KC_2H_3O_2 + y.H_2O + z.NO. \text{ (R. s.).}$$

$$
A\left\{\begin{array}{lllr}
1) & s & \quad v & \text{ec. del Co.}\\
2) & 2s + t & = 6v + w \qquad\quad + z & \text{ec. del N.}\\
3) & 6s + 2t + 2u & = 12v + 3w + 2x + y + z & \text{ec. del O.}\\
4) & \quad t & = 3v + w + x & \text{ec. del K.}\\
5) & \qquad 2u & = \qquad\qquad 2x & \text{ec. del C.}\\
6) & \qquad\quad 4u & = \qquad\quad 3x + 2y & \text{ec. del H.}
\end{array}\right.
$$

Es un sistema de seis ecuaciones con ocho incógnitas. Adoptaremos otra marcha algo más breve.

A causa de las ecuaciones 1) y 5) pondremos en las demás v en lugar de s, y x en vez de u y simplificaremos.

$$
B\left\{\begin{array}{ll}
 & s = v,\ u = x\\
 & \overline{\qquad\qquad}\\
2') & t = 4v + w + z\\
3') & 2t = 6v + 3w + y + z\\
4') & t = 3v + w + x\\
6') & x = 2y
\end{array}\right.
$$

Introduciendo en las ecuaciones B la 6') es decir, poniendo en vez de x ,2y; el nuevo sistema equivalente C. es:

$$
C\left\{\begin{array}{ll}
s = v,\ u = x,, \qquad x = 2y & \\
\overline{\qquad\qquad} & \\
t = 4v + w \qquad + z & (1)\\
2t = 6v + 3w + y + z & (2)\\
t = 3v + w + 2y & (3)
\end{array}\right.
$$

Eliminamos en C la z y se obtiene:

$$t=2v+2w+y \quad (e.\ r.)$$

y viene como nuevo sistema equivalente, D.

$$
D\left\{\begin{array}{l}
s = v,\quad u = x,\quad x = 2y \\
t = 4v + w + z \\
\hline
D'\left\{\begin{array}{l} t = 3v + w + 2y \\ t = 2v + 2w + y \end{array}\right.
\end{array}\right.
$$

En el sistema reducido D' elimino la *t* o $= v - w + y$ ecuación final que escribimos así: $w - v = y$; ecuación que se satisface, haciendo $w = 2y$, y $v = y$, luego las soluciones generales serán: $w = 2y + m$, $v = y + m$.

A causa de la ecuación $s = v$, es $s = y + m$; y por la ec. $x = 2y$ es $x = 2y$.

Por la ec. $u = x$, resulta $u = 2y$. De la última ecuación de D' resulta $t=2(y+m)+2(2y+m)y=7y+4m$. De la 4.ª ecuación de D, sacamos *z*.

$$z=t-4v-w=(7y+4m)-4(y+m)-(2y+m)=y-m$$

Escribiendo por orden las expresiones de los coeficientes y estableciendo las condiciones para ue sean positivos, se tiene:

1)	$s = y + m > o$	$m > -y$	(a)
2)	$t = 7y + 4m > o$	$m > -\frac{7}{4}y$	(b)
3)	$u = 2y \quad > o$		
4)	$v = y + m > o$		
5)	$w = 2y + m > o$	$m > -2y$	(c)
6)	$x = 2y \quad > o$		
7)	$y = y$	$y > o$	
8)	$z = y - m > o$	$-m > -y;\ m < y$	(d)

Vemos que los límites que más estrechamente comprenden a *m*, son los (a) y (d).

Si atribuímos a *y* el valor $m > -1$ (a) $m < 1$ de modo que el único valor entero comprendido es $m = o$.

En tal hipótesis los coeficientes de la reacción serían:

$s = 1, t = 7, u = 2, v = 1, w = 2, x = 2, y = 1, z = 1,$

y su fórmula sería:

$Co\,(NO_3)_2 + 7\,NO_2\,K + 2\,C_2H_4O_2 = Co\,K_3\,(NO_2)_6 + 2\,KNO_3 + 2\,K\,C_2H_3O_2 + H_2O + NO.$ (1), que es la consignada al principio.

Demos ahora a *y* el valor 4; *m* estará comprendido entre — 4 (a) y 4 (d); por consiguiente para y=4, puede recibir *m* los valores m= — 3, —2, —1,0,1,2,3.

Para y=4, m=—1, viene: s=3, t=24, u=8, v=3, w=7, x=8, y=4, z=5, con lo que la reacción viene a ser:

$$3\,Co\,(NO_3)_2 + 24\,NO_2\,K + 8\,C_2H_4O_2 = 3\,Co\,K_3\,(NO_2)_6 + 7\,KNO_3 + 8\,C_2H_3KO_2 + 4\,H_2O + 5\,NO \quad (2).$$

En esta acción se advierte que se gasta más nitrito y más ácido que en la precedente, pues resulta que para una molécula de cobalti-nitrito hay que emplear ocho de nitrito alcalino, y un excesso de dos moléculas de a. acético, sobre el que se hubiera invertido para obtener igual monto (3 moléc.) de sal de Fischer, por la reacción primera.

Si ponemos y=4, m=0, obtenemos una reacción equimúltiple de la original o sea la misma primitiva una vez simplificada.

Hagamos y=4, m=1, viene s=5, t =32, u=8, v=5, w=9, x=8, y=4, z=3.

$$5.\,Co\,(NO_3)_2 + 32\,NO_2\,K + 8\,C_2H_4O_2 = 5.\,Co\,(NO_2)_6\,K_3 + 9.\,NO_3\,K + 8\,KC_2H_3O_2 + 4\,H_2O + 3.\,NO. \quad (3).$$

En esta fórmula se advierte que se gasta menos nitrito alcalino y menos ácido que en la (1), pues una molécula de cobalti-nitrito, exige por esta última (la (1)) gastar 7 de nitrito y 2 de ácido; por consiguiente, para 5 moléculas de cobalti-nitrito, 35 de nitrito y 10 de ácido, mientras que la (3) da el mismo rendimiento con 32 y 8 respectivamente.

Prosigamos; para y=4, m=2, viene s=6, t=36, u=8, v=6 w=10, x=8, y=4, z=2, la reacción deviene:

$$6.\ Co.\ (NO_3)_2 + 36\ NO_2K + 8\ C_2H_4O_2 = 6.\ Co\ K_3 (NO_2)_6 + 10.\ KNO_3 + 8.\ KC_2H_3O_2 + 4.\ H_2O + 2.\ NO.\ (4).$$

Un examen análogo al anterior nos mostraría que esta fórmula es aún más conveniente, pues que en la primitiva la razón del nitrito alcalino al cobalti-nitrito, es de 7:1, mientras que en la (4) es de 6:1, manteniéndose constante el a. acético.

Hagamos y=4, m=3, y tendremos: s=7, t=40, u=8, v=7, w=11, x=8, y=4, z=1, la reacción viene a ser:

$$7.Co\ (NO_3)_2 + 40\ NO_2K + 8\ C_2H_4O_2$$
$$=7\ CoK_3(NO_2)_6 + 11\ KNO_3 + 8\ KC_2H_3O_2 + 4\ H_2O + NO \quad (5)$$

Si comparamos la (5) a la anterior (4) encontraremos que es aún más beneficiosa, pues que la razón $\frac{40}{7}$ es menor que $\frac{30}{6} = 6$ Por otra parte, la pérdida de a. nítrico en vapores nitrosos NO, va disminuyendo desde la (2) a la (5). Podemos, además, teóricamente, anular esa pérdida, para lo cual basta en la hipótesis de y=4, hacer m=4, es decir, atribuír a *m* el valor que resulta de hacer la expresión de *z* igual a cero, z = y — m = 0, y = m. Poniendo, pues, aquí y=4, se obtiene: s=4 + 4=8, t = 28 + 16 =44, u=2. 4=8, v=4 + 4=8, w=2. 4 + 4 =12, x=2. 4=8, y=4, z=4—4=0, con lo que la reacción límite será:

$$8.Co\ (NO_3)_2 + 44\ NO_2K + 8\ C_2H_4O_2 = 8.CoK_3\ (NO_2)_6 + 12\ KNO_3 + 8\ C_2H_3KO_2 + 4\ H_2O,$$ o simplificada:

$$2.\ Co\ (NO_3)_2 + 11\ NO_2K + 2\ C_2H_4O_2 = 2\ Co\ K_3(NO_2)_6 + 3KNO_3 + 2\ C_2H_3KO_2 + H_2O.\ \text{(R. límite)}.$$

Vemos, por este resultado, que el gasto de nitrito que en la reacción original se elevaba a 7 moléculas para obtener 1 de sal de Fischer, se ha reducido a 5,5; que el gasto en ácido que en la (1) importaba 2 moléc. en la R. lím. se contrae a 1., y que el *caput mortum,* es decir, el resíduo, que en la reacción original estaba formado por proporción igual de moléculas de NO_3K y $C_2H_3KO_2$ ha acrecido en una mitad la proporción de nitrato, lo que debe facilitar la separación de esas sales, en caso de que esa operación fuese conveniente económicamente.

Examinemos ahora otra reacción curiosa que, aunque del mismo tipo matemático, difiere de las anteriores por sus resultancias:

Ejemplo 2.° — *Transformación del manganato potásico en permanganato.*

Abandonando al aire una solución de camaleón mineral, se forma al cabo de algún tiempo el permanganato, según esta reacción de Pollacci—tom. I, pág. 639:

$$3.K_2MnO_4 + 3.H_2O = 2.KMnO_4 + MnO_2 + 4.KOH + H_2O.$$

(Chim. Pharm. e Fisiol. I., pág. 639).

$$u.K_2MnO_4 + v.H_2O = w.KMnO_4 + x.MnO_2 + y.KOH + z.H_2O. \quad \text{(Reacción simbólica).}$$

1)	$2u = w + y$	ecuación del K.
2)	$u = w + x$	ecuación del Mn.
3)	$4u + v = 4w + 2x + y + z$	ecuación del O.
4)	$2v = y + 2z$	ecuación del H.

Son *cuatro ecuaciones con seis incógnitas.*

$$A\left\{\begin{array}{llr} 2u - w - y & = 0 & (1) \\ u - w - x & = 0 & (2) \\ 4u + v - 4w - 2x - y - z & = 0 & (3) \\ 2v - y - 2z & = 0 & (4) \end{array}\right.$$

Si introducimos la consideración de las paridades, advertiremos por la (4) que *y* debe ser *par,* y=2y', de modo que la (4) simplificada es: $v - y' - z = o$, y si substituímos en (1) el valor de y, se convierte en $2u - w - 2y' = o$, (1), la que implica que w sea par también, $w = 2w'$; y así la (1) es: $u - w' - y', = o$ (1). Llevando estos valores a las demás ecuaciones del sistema, éste puede escribirse así:

$$A' \left\{ \begin{array}{rl} u - w' - y' = o & (1) \\ u - 2w' - x = o & (2) \\ 4u + v - 8w' - 2x - 2y' - z = o & (3) \\ v - y' - z = o & (4) \end{array} \right.$$

Eliminamos en A' la z entre (3) y (4) y se vá la v; viene $4u - 8w' - 2x - y' = o$ (ec. r.).

El nuevo sistema equivalente B, será:

$$B \left\{ \begin{array}{l} v - y' - z = o \quad (1 \\ \hline B' \left\{ \begin{array}{lllll} u - w' & & - y' = o & & (1) \\ u - 2w' & - x & = o & & (2) \\ 4u - 8w' & - 2x & - y' = o & & (3) \end{array} \right. \end{array} \right.$$

De la (3) inferimos que y' es par, pero no hay necesidad de introducir esa condición en B, si eliminamos en B' la y' que es la incógnita que con menos trabajo de cálculo podemos hacer desaparecer. Eliminando y' resulta: $3u - 7w' - 2x = o$ (e.r.). El nuevo sistema equivalente será el C, y en su reducido C' eliminamos la x:

$$C \left\{ \begin{array}{l} v - y' - z = o \quad (1 \\ u - w' - y' = o \quad (2 \\ \hline C' \left\{ \begin{array}{ll} u - 2w' - x = o & (1) \\ 3u - 7w' - 2x = o & (2) \end{array} \right. \end{array} \right.$$

$$\begin{array}{lll} 2u - 4w' - 2x = o & (1).2 & \\ 3u - 7w' - 2x = o & (2) & \\ u - 3w' \quad = o & (1).2 - (2) & \text{ecuación final.} \end{array}$$

De ella sacamos $u=3w'$. De la (1) de C' sale $x=u-2w'$ $= 3w' - 2w' = w'$.

De la (2 sale $y' = u - w' = 3w' - w' = 2w'$; De la primera viene: $v - z = y' = 2w'$.

Esta ec. indeterminada se satisface por $v = 3w'$, $z = w'$, y por lo tanto los valores generales serán: $v = 3w' + n$, $z = w' + n$, en que n es indeterminada.

Resulta, pues: $u = 3w'$, $v = 3w' + n$, $w = 2w'$, $x = w'$, $y = 2y' = 4w'$, $z = w' + n$.

Si bien el análisis pide que las incógnitas se expresen en función de una misma indeterminada, parece que esta condición no puede ser satisfecha siempre en los sistemas de ecuaciones químicas. Con todo, en este puede cumplirse siguiendo otra marcha.

La condición para que las incógnitas sean positivas, es:

$u = 3w' > 0$, que implica $w' > 0$ (a)
$v = 3w' + n > 0$ que implica $n > -3w'$ (b)
$v = 2w' > 0$ da el límite (a).
$x = w' > 0$ „ „ „ „
$y' = 2w' > 0$ „ „ „ „
$y = 4w' > 0$ „ „ „ „
$z = w' + n > 0$ $n > -w'$ (e)

Los límites (a) y (e) son los únicos que hay que considerar.

El menor valor positivo que podemos atribuír a w' es 1, resultando para n, $n > -1$, es decir, $n = 0, 1, 2, 3 \ldots\ldots n$

La hipótesis $w' = 1$, $n = 0$, lleva a los coeficientes $u = 3$, $v = 3$, $w = 2$, $x = 1$, $y = 4$, $z = 1$, que son los de la igualdad de Pollacci. Para investigar si resultan fórmulas de reacción más convenientes, hagamos $w' = 4$, p. ej.; será $n > -4$, y así podremos atribuír a n los valores $n = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3 \ldots$. siendo $w' = 4$.

Para $w' = 4$, $n = -3$, viene $u = 12$, $v = 3.4 - 3 = 9$, $w = 8$, $x = 4$, $y = 16$, $z = 1$, siendo la reacción: $12\, K_2MnO_4 + 9\, H_2O = 8KMnO_4 + 4\, MnO_2 + 16\, KOH + H_2O$. (2)

Para w' = 4, n = — 2, se tiene u = 12, v = 10, w = 8, x = 4, y = 16, z = 2 y la reacción será: $12\,K_2\,MnO_4 + 10\,H_2\,O = 8\,KMnO_4 + 4\,MnO_2 + 16\,KOH + 2H_2\,O$ (3)
Para w' = 4, n = — 1, viene u = 12, v = 11, w = 8, = 4, y = 16, z = 3 y la reacción se escribe:

$$12K_2\,MnO_4 + 11H_2\,O = 8KMnO_4 + 4MnO_2 + 16KOH + 3H_2O. \quad (4).$$

Para w' = 4, n = 1, u = 12, v = 13, w = 8, y' = 8, y = 16, x = 4, z = 5, siendo la acción:

$$12\,K_2MnO_4 + 13.H_2\,O = 8\,KMnO_4 + 4\,MnO_2 + 16\,KOH + 5\,H_2O. \quad (5).$$

Donde vemos que por afectar a los coeficientes del agua en los dos miembros la indeterminada, no puede haber variación más que en el tanto de ésta substancia.

Es decir, que la relación del permanganato al camaleón, se mantiene constantemente igual a $\frac{2}{3}$ en todas las reacciones originadas por lo general:

$$(3w')K_2\,MnO_4 + (3w' + n)\,H_2O = (2w')KMnO_4 + w'.\,MnO_2 + 4w'.\,KOH + (w' + n).H_2\,O. \text{ (R. gral.)}.$$

Podría pensarse que ese resultado dependiera de la marcha seguida en la eliminación y no de la naturaleza del sistema químico. Para resolver la duda procedamos de otra manera más en armonía con las exigencias del análisis indeterminado.

Consideremos nuevamente el sistema simplificado A':

$$A' \left\{ \begin{array}{lr} u \quad - w' \quad - y' = 0 & (1) \\ u \quad - 2w' - x \quad = 0 & (2) \\ 4u + v - 8w' - 2x - 2y' - z = 0 & (3) \\ v \quad - y' - z = 0 & (4) \end{array} \right.$$

Eliminemos en él la y' entre (1) y (3) y luego entre (1) y (4); obtendremos así las ec. resultantes:
$2u + v - 6w' - 2x - z = 0, \quad u - v - w' + z = 0.$

En el nuevo sistema B, equivalente, eliminamos la x, obteniendo: $v - 2w' - z = 0$ (e. r.).

$$B \left\{ \begin{array}{l} \begin{array}{lr} u - w' - y' = 0 & (1 \end{array} \\ \hline B' \left\{ \begin{array}{lr} u - 2w' - x = 0 & (1) \\ 2u + v - 6w' - 2x - z = 0 & (2) \\ u - v - w' + z = 0 & (3) \end{array} \right. \end{array} \right.$$

Se obtiene el nuevo sistema C, en cuyo reducido C' eliminamos la w', obteniendo la ecuación final: $2u - 3v + 3z = 0$;

$$C \left\{ \begin{array}{l} \begin{array}{lr} u - w' - y' = 0 & (1 \\ u - 2w' - x = 0 & (2 \end{array} \\ \hline C' \left\{ \begin{array}{lr} u - v - w' + z = 0 & (1) \\ v - 2w' - z = 0 & (2) \end{array} \right. \end{array} \right.$$

o sea: $3v - 2u = 3z$, la que equivale a $v - \frac{2}{3} u = z$ e implica que $u = 3u'$; se convierte, pues, en $v - 2u' = z$, ecuación que se satisface visiblemente por $v = 3z$, $u' = z$, y por tanto, los valores generales serán $v = 3z + 2m$, $u' = z + m$. La (2) de C' dá: $2w' = v - z = 3z + 2m - z = 2z + 2m$; $w' = z + m$; La (2 de C, dá x $x = u - 2w' = 3u' - 2w' = 3z + 3m - 2z - 2m = z + m$; De la (1 sacamos y', $y' = u - w' = 3u' - w' = 3z + 3m - z - m = 2z + 2m$, $y = 2y' = 4z + 4m$.

Pongamos la condición para que las incógnitas sean positivas:

$$\begin{array}{lll} u' = z + m > 0 & m > -z & (a) \\ u = 3u' = 3z + 3m & & \\ v = 3z + 2m > 0 & m > -\frac{3}{2} z & (b) \end{array}$$

$w' = z + m > o$	el mismo lím.	(a)
$w = 2z + 2m$		
$x = z + m > o$	el mismo lím.	(a)
$y' = 2z + 2m$	el mismo lím.	(a)
$y = 4z + 4m$		
$z = z > o$		

El único límite a considerar es el (a) que es el mayor de los inferiores.

Asumiendo *z* cualquier valor positivo, p. ejem., 1, $m > -1$, es decir, *m* puede ser $m = 0, 1, 2, 3 \ldots n$. Así para $z = 1$ y $m = 0$, los coeficientes serán: $u = 3$, $v = 3$, $w = 2$, $x = 1$, $y = 4$, $z = 1$, y la reacción es la de Pollacci.

Si asignamos a *z* el valor 4, $m > -4$, luego $m = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3 \ldots n$, para $z = 4$, $m = -2$, $u = 6$, $v = 8$, $w = 4$, $x = 2$, $y = 8$, $z = 4$; la reacción es:

$$6K_2MnO_4 + 8H_2O = 4MnO_4K + 2MnO_2 + 8KOH + 4H_2O$$

o simplificando:

$$3K_2MnO_4 + 4H_2O = 2MnO_4K + MnO_2 + 4KOH + 2H_2O.$$

Sería ocioso continuar examinando más valores de *z* y *m*, pues que siempre obtendríamos que constantemente la relación del permanganato al camaleón es $\frac{2}{3}$. El tercio del manganeso primitivo queda al estado de bióxido; la proporción molecular de la potasa producida es doble de la del permanganato, variando tan sólo la del agua. La explicación de aquella constancia estriba en que la relación de *u* a *w* es independiente de *z* y *m*, puesto que

$$\frac{u}{w} = \frac{3z + 3m}{2z + 2m} = \frac{3(z + m)}{2(z + m)} = \frac{3}{2}.$$

No hay, pues, posibilidad de acrecentar el rendimiento del sistema químico:

$$(3z + 3m)\,K_2MnO_4 + (3z + 2m)H_2O = (2z + 2m)MnO_4K + (z + m)\,MnO_2 + 4\,(z + m)\,KOH + z.H_2O \text{ (R. g.)}.$$

Supongamos ahora que, considerando la reacción general como una función algebráica, estudiamos sus variaciones de acuerdo con hipótesis arbitrarias hechas con las variables *z* y *m* de las que depende la función, e interpretemos su sentido químico:

1.ª $3z + 3m = 0$, o $z = -m$; p. ej.: $z = +1$. Esta hipótesis dá: $u = 0$, $v = 3 - 2 = 1$.

$w = 2.1 - 2.1 = 0$, $x = 1 - 1 = 0$, $y = 4.1 - 4.1 = 0$, $z = 1$; resulta: $H_2O = H_2O$

2.ª $3z + 2m = 0$, $3z = -2m$; $z = -\frac{2}{3}m$; $z = 2$, $m = -3$; $u = 3.2 - 3.3 = -3$, $v = 0$,

$w = 2.2 + 2(-3) = -2$; $x = 2 - 3 = -1$, $y = 4(2-3) = -4$, $z = 2$

De modo que la reacción es:

$$3\ K_2MnO_4 + 0.H_2O = -2\ MnO_4K - MnO_2 - 4\ KOH + 2H_2O.$$

que considerada matemáticamente, equivale a:

$$2.\ MnO_4K + MnO_2 + 4\ KOH = 3\ K_2MnO_4 + 2\ H_2O. \quad (a).$$

Si en esta reacción permutamos los miembros, se obtiene:

$$3\ K_2MnO_4 + 2\ H_2O = 2\ MnO_4K + MnO_2 + 4\ KOH. \quad (b).$$

(Descomposición del manganato por el agua).

Esta reacción expresa la transformación que experimenta el manganato de potasio en contacto con el agua, y es la misma que consigna P. Wilde. Tomo I, pág. 636.

Por otra parte, si toda reacción química es más o menos reversible, podemos admitir que la acción (a) es legítima también.

3.ª $2z + 2m = 0$, Evidentemente se reduce ésta a la primera hipótesis.

4.ª $z + m = 0$ ó $x = 0$, Evidentemente se reduce ésta a la primera hipótesis.

5.ª $4(z+m) = 0$ $y = 0$, Evidentemente se reduce ésta a la primera hipótesis.

6.ª $z = 0$. Supongamos $m = 1$, resulta $u = 3$, $v = 2$, $w = 2$, $x = 1$, $y = 4$, la reacción será:

$$3\,K_2MnO_4 + 2\,H_2O = 2\,MnO_4K + MnO_2 + 4\,KOH \quad (c = b).$$

Resultado que viene a confirmar la reacción (b) obtenida antes.

Vemos, pues, que estas consideraciones matemáticas no nos llevan a ningún absurdo químico, sino por el contrario a la confirmación analítica de verdades obtenidas por la vía experimental.

B. *El número de incógnitas excede en tres al de ecuaciones.*

El método de cálculo puede aplicarse de la misma manera a cuestiones de la química orgánica. Pongámonos como primer ejemplo el formular la reacción que produce el *a. oxálico* cuando se trata de almidón por el ácido nítrico diluído. Admitamos que se haga uso del ácido cuadrihidratado rebajado y que los productos de la reacción sean agua, anhidrido carbónico, productos nitrosos y á. oxálico. Se opera con suave calor para evitar una acción enérgica que podría convertir el almidón en agua y anhidrido carbónico.

Se sabe que la fórmula del almidón, es: $(C_6H_{10}O_5)n$; nada seguro se sabe del valor del índice *n*, pero según Musculús debe ser 3, lo que admitiremos.

En tal supuesto, la reacción simbólica será:

$$t.\,C_{18}H_{30}O_{15} + u.\,N_2O_9H_8 + v.\,H_2O = w.\,CO_2 + x.\,NO + y.\,H_2O + z.\,C_2O_4H_2. \quad (R.\ s.).$$

1)	$18t = w + 2z$	ecuación del	C.
2)	$30t + 8u + 2v = 2y + 2z$	„ „	H.
3)	$15t + 9u + v = 2w + x + y + 4z$	„ „	O.
4)	$2u = x$	„ „	N.

Son *cuatro* ecuaciones con *siete* incógnitas; simplificando el sistema e introduciendo las paridades: $x = 2x'$, $w = 2w'$, se obtiene el sistema A, que a causa de la (4), podemos escribir:

$$A \left\{ \begin{array}{lr} 9t - w' - z = o & (1) \\ 15t + 4u + v - y - z = o & (2) \\ 15t + 9u + v - 4w' - 2x' - y - 4z = o & (3) \\ u - x' = o & (4) \end{array} \right.$$

Eliminamos en B la *y*, y desaparece la *v*.

$$B \left\{ \begin{array}{lr} u - x' = o & (1 \\ \hline 15t + 4u + v, - y - z = o & (1) \\ 15t + 7u + v - 4w' - y - 4z' = o & (2) \\ 9t - w' - z = o & (3) \end{array} \right.$$

$3u - 4w' - 3z = o$ ec. resul.te de la que inferimos que w' es de la forma $w' = 3w''$ y que por lo tanto se reduce a: $u - 4w'' - z = o$ (e.r.). De modo que el nuevo sistema será:

$$C \left\{ \begin{array}{lr} u - x' = o & (1 \\ 15t + 4u + v - y - z = o & (2 \\ \hline C' \left\{ \begin{array}{l} 9t - 3w'' - z = o \\ u - 4w'' - z = o \end{array} \right. & \begin{array}{r} (1) \\ (2) \end{array} \end{array} \right.$$

En este sistema C eliminamos la *z* y viene la ecuación final: $9t - u + w'' = o$; $9t - u = - w''$, ó $u - 9t = w''$. (ec. f.).

La ecuación final se satisface por $u = 10w''$, $t = w''$.; luego los valores generales son: $u = 10w'' + 9m$, $t = w'' + m$. De la (2) de C' sale $z = u - 4w'' = 6w'' + 9m$. De la 1) de C, $x' = u = 10w'' + 9m$. De la (2 sacamos $v - y = z - 15t - 4u$, ó $v - y = (6w'' + 9m) - 15 (w'' + m) - 4 (10m'' + 9m) = - 49w'' - 42m$, $y - v = 49w'' + 42m$, ecuaciones que resolveremos en su función de una nueva indeterminada *n*, resultando: $y = 98w'' + 84m + n$, $v = 49w'' + 42m + n$. Tenemos, por tanto: $t = w'' + m$, $u = 10w'' + 9m$, $v = 49w'' + 42m + n$, $w = 2w' = 6w''$, $x' = 10w'' + 9m$, $x = 2x'$ $y = 98w + 84m + n$, $z = 6w'' + 9m$. Conviene hacer desaparecer la indeterminada *m*, cuyo valor sacamos de la expresión de *t*, $m = t - w''$, substituyéndolo en las funciones $u = 10w'' + 9(t - w'') = w'' + 9t$; $v = 49w'' + 42(t - w'') + n = 7w'' + 42t + n$; $w = 6w''$, $x' = u = w'' + 9t$; $x = 2u$; $y = 98w'' + 84(t - w'') + n = 14w'' + 84t + n$, $z = 6w'' + 9(t - w'')z = -3w'' + 9t$. La condición para que las incógnitas sean enteras y positivas, es:

$$
\begin{array}{llll}
u & = w'' + 9t > 0 & t > \frac{w''}{9} & \text{(a)} \\
u & = 7w'' + 42t + n > 0 & n > -(7w'' + 42t) & \text{(b)} \\
w'' & > 0 & & \\
x' & = u = w'' + 9t > 0\,, & \text{límite (a).} & \\
y & = 14w'' + 84t + n > 0 & n > -(14w'' + 84t) & \text{(c)} \\
z & = -3w'' + 9t > 0 & 9t > 3w''\,;\quad 3t > w'' & \text{(d)}
\end{array}
$$

El límite (d) nos dice que *w'* debe ser menor que 3t. Si a t le atribuímos el valor 1, w'', puede ser 1 *o* 2.

Supongamos que $w'' = 2$, $t = 1$.

El límite (b) nos dice que $n > -(7.2 + 42)$, $n > -56$. Ahora la consideración de que *v* representa el agua con que debemos diluír el ácido nítrico, nos lleva a la inferencia de que *v* debe ser pequeña relativamente a *u*, luego debemos elegir *n*, del que no tenemos más que límites inferiores con un valor próximo a ese límite, p. ej.: $n = -53$. *

Para $w'' = 2$, $t = 1$, resulta, $t = 1$, $u = 2 + 9 = 11$, $v = 7.2 + 42 - 53 = 3$, $x' = 11$, $x = 22$, $y = 14.2 + 84 - 53 = 59$, $z = -3.2 + 9.1 = 3$, $w = 3w' = 6w'' = 6.2 - 12$. La reacción será:

* **NOTA. Si la práctica nos dijera la cantidad de agua por molécula con que debemos hidratar el ácido reaccionante, entonces podríamos calcular *n* exactamente.**

$$C_{18}H_{30}O_{15} + 11.N_2O_9H_8 + 3H_2O = 12.CO_2 + 22.NO$$
$$+ 59.H_2O + 3C_2H_2O_4 \ (1).$$

Creemos que esta reacción de que hablan los libros, sin formularla, ha quedado expresada químicamente por primera vez.

Supongamos ahora que $w'' = 1$, $t = 1$, lo que satisface a (a) y (d), $n > -(7+42)$; $n > -49$, tomamos $n = -47$, y así viene, $u = 10$, $v = 2$, $w = 2.w'$, $w' = 3w'' = 3$, $w = 6$, $x' = 10$, $x = 20$, $y = 14 + 84 - 47 = 51$, $z = -3 + 9 = 6$, y la reacción da este asombroso resultado:

$$C_{18}H_{30}O_{15} + 10N_2O_9H_8 + 2H_2O = 6CO_2 + 20NO$$
$$+ 51.H_2O + 6.C_2H\ O_4 \ (2).$$

Es decir, que con esos valores se *duplica el rendimiento en ácido oxálico,* gastando menos a. nítrico.

La explicación algebráica de ese rendimiento es fácil, reparando en la expresión de los valores de z que deben ser múltiplos de 3.

Continuando las hipótesis se obtendrán otras expresiones de los coeficientes, igualmente satisfactorias. El ácido oxálico, considerado en estas fórmulas, ha sido el teórico, es decir, el exento de agua de cristalización, y como éste no es el de la realidad, importa examinar si la consideración del ácido real implica diferencias notables en las fórmulas de reacción que acabamos de obtener.

Pues bien, si se establece la reacción simbólica del caso, se deducen las ecuaciones atómicas y se resuelve el sistema siguiendo la misma marcha en la eliminación, obtendrémos las mismas expresiones $u = w'' + 9t$, $z = -3w'' + 9t$, $x = 2w'' + 18t$, halladas ántes y para v e, y, las $v = 13w'' + 24t + n$, $y = 26w'' + 48t + n$, que son las únicas que difieren como era obvio prever, pues que con los coeficientes del agua.

Si en las funciones ponemos: $t = 5$, $w'' = 2$, $w = 12$, $n = -130$, se obtiene:
$u = 47$, $v = 16$, $w = 12$, $x = 94$, $y = 162$, $z = 39$, con $t = 5$, siendo la reacción:

$$5\,C_{18}H_{30}O_{15} + 47\ N_2O_9H_8 + 16\ H_2O = 12\ CO_2 + 94\,NO + 162\,H_2O + 39\,(C_2H_2O_4 + 2\,H_2O). \quad (3).$$

En ella vemos que *una* molécula de almidón rinde $\frac{39}{5} = 7{,}8$ de á. oxálico crist., gastándose $\frac{47}{39} = 1{,}21$ de á. nítrico cuadrihidratado, por molécula de á. oxálico, reacción aún más ventajosa que la (2).

Si nos propusiéramos evitar la pérdida de á. nítrico en vapores nitrosos, NO, vemos por la consideración de que $x = 2u$, que no es posible anularla, porque desaparecería con ella el agente de la reacción $N_2O_9H_8$; pero es dable aminorar el gasto de éste, como se advierte en las igualdades químicas (1), (2) y (3).

También es posible disminuír la pérdida de almidón en CO_2 como se vé, por las mismas igualdades. Y aún hay algo más, pues que las fórmulas muestran la posibilidad teórica de anular totalmente esa pérdida. Hagamos, en efecto, en las funciones $w'' = 0$, con lo que $w = 6w''$ será también cero, y supongamos $t = 1$; será $t = 1$, $u = 9.1 = 9$, $z = 9.1 = 9$, $x = 18.1 = 18$, $y = 48.1 + n$, $v = 24.1 + n$. Si suponemos hidratado el ácido nítrico de modo que cada tres moléculas reciban una de agua, se llenará esa condición poniendo $n = -21$, y así será $v = 24 - 21 = 3$, $y = 48 - 21 = 27$, y con esos valores la reacción deviene o se convierte en:

$$C_{18}H_{30}O_{15} + 9\ N_2O_9H_8 + 3\ H_2O$$
$$= 18\ NO + 27\ H_2O + 9\,(C_2H_2O_4 + 2\ H_2O) \quad (4).$$

Si se quiere que cada molécula de a. nítrico reciba otra de agua, harémos: $n = -15$; los valores de *t, u, z, x* quedan invariables, *v*, será $v = 24 - 15 = 9$, é *y* $y = 48 - 15 = 33$, con lo que la reacción viene a ser:

$$C_{18}H_{30}O_{15} + 9\ N_2O_9H_8 + 9\ H_2O =$$
$$18\ NO + 33\ H_2O + 9(C_2H_2O_4 + 2\ H_2O). \qquad (5).$$

Otro grado de hidratación del ácido nítrico satisfaría también la reacción.

Aunque hoy no se prepara el á. oxálico por este procedimiento, no dejaría de ofrecer interés la investigación experimental de estos resultados, que encomendamos a los amantes de la química.

Es posible también anular la producción de á. oxálico; hagamos, en efecto, $z = 0$, es decir, $-3w'' + 9t = 0$ ó $3t = w''$, ecuación indeterminada, entre cuyas infinitas soluciones hay la $t = 1$, $w'' = 3$. Substituyamos ahora, estos valores en las funciones, las que se convierten en:

$u = 3 + 9.1 = 12$, $v = 13.3 + 24 + n$, $= 63 + n$, $w = 6w''$ $= 6.3 = 18$, $v = 13.3 + 24 + n = 63 + n$, $x = 2.3 + 18 = 24$ $y = 26.3 + 48.1 + n = 126 + n$. Si asignamos a *n* el valor -60,, la reacción será:

$$C_{18}H_{30}O_{15} + 12\ N_2O_9H_8 + 3\ H_2O$$
$$= 18\ CO_2 + 24\ N_2O + 66\ H_2O \qquad (6).$$

Tanto esta reacción como la (4) ó la (5) deben considerarse como *reacciones límites.*

El hecho de que la reacción total se verifique, cualquiera que sea la cantidad de agua que agreguemos al á. nítrico, parece autorizar la conclusión de que podemos prescindir del agua del primer miembro de la igualdad química, lo que aportaría una simplificación a las ecuaciones del sistema. Pero no debemos confundir esta resultancia del análisis, con el hecho de experiencia de que el á. nítrico debe ser rebajado para evitar pérdidas en á. oxálico.

Esta aparente contradicción entre el resultado algebráico, que nos autoriza a prescindir del agua de hidratación, y la prescripción química que nos exige hidratar con largueza, creemos que podría explicarse, cómo en otras reacciones, admitiendo que esa agua obra, no químicamente, es decir, por cesión de sus elementos, sino de una manera mecánica, disminuyendo la intensidad o velocidad de la reacción.

Hasta aquí hemos discurrido suponiendo que se trata de un ácido cuadrihidratado puro, y que en la reacción no se produce perósido de nitrógeno NO_2, más como en la práctica se emplea el ácido comercial que contiene vapores nitrosos y la observación muestra que en el proceso químico se desprenden tales vapores y acaso otros de la misma especie que origine la reacción, no podemos dispensarnos de introducir éstos en la ecuación simbólica, para inquirir, si es posible, las alteraciones que se originen en el proceso.

Admitamos que el á. nítrico contenga en su molécula otra de NO_2, y que la reacción produzca NO_2 y NO, H_2O, CO_2, más el á. oxálico $(C_2H_2O_2 + 2H_2O)$ cristalizable.

$$t.C_{18}H_{30}O_{15} + u.N_3O_{11}H_8 = v.CO_2 + w.NO_2 + x.NO + y.H_2O + z.(C_2H_2O_4 + 2H_2O). \quad (R.\ si).$$

1)	$18t = v + 2z$	ecuación del C.
2)	$30t + 8u = 2y + 6z$	„ „ H.
3)	$15t + 11u = 2v + 2w + x + y + 6z$	„ „ O.
4)	$3u = w + x$	„ „ N.

Vemos por la (1), que *v* es par $v = 2v'$.

El sistema simplificado es:

$$A \left\{ \begin{array}{llr} 9t - v' \ldots\ldots\ldots\ldots - z = 0 & & (1) \\ 15t + 4u \ldots\ldots\ldots\ldots - y - 3z = 0 & & (2) \\ 15t + 11u - 4v' - 2w - x - y - 6z = 0 & & (3) \\ 3u - w - x = 0 & & (4) \end{array} \right.$$

En el cual eliminamos la y, resultando:

$$7u - 4v' - 2w - x - 3z = 0 \quad \text{(e. r.)}.$$

El nuevo sistema equivalente es el B.

$$B \left\{ \begin{array}{l} 15t + 4u - y - 3z = 0 \quad (1 \\ \hline B' \left\{ \begin{array}{lr} 9t - v' - z = 0 & (1) \\ 3u - w - x = 0 & (2) \\ 7u - 4v' - 2w - x - 3z = 0 & (3) \end{array} \right. \end{array} \right.$$

En el reducido B' elimino la x $4u - 4v' - w - 3z = 0$, e. r.
El sistema equivalente es ahora el C.

$$C \left\{ \begin{array}{l} 15t + 4u - y - 3z = 0 \quad (1 \\ 3u - w - x = 0 \quad (2 \\ \hline C' \left\{ \begin{array}{lr} 9t - v' - z = 0 & (1) \\ 4u - 4v' - w - 3z = 0 & (2) \end{array} \right. \end{array} \right.$$

En el reducido de éste, C' eliminamos la z:

$$\begin{array}{lr} 27t - 3v' - 3z = 0 & (1).3 \\ 4u - 4v' - w - 3z = 0 & (2) \\ \hline 27t - 4u + v' + w = 0 & \text{(e.f.)}. \end{array}$$

Esta ecuación final podemos escribirla: $4u - 27t = v' + w = k$, que se satisface por $u = 7k$, $t = k$; por tanto, los valores generales serán: $u = 7v' + 7w + 27m$, $t = v' + w + 4m$.

De la (1) deducimos z, $z = 9t - v' = 9v' + 9w + 36m - v' = 8v' + 9w + 36m$.

De la (2 sale x, $x = 3u - w = 21v' + 21w + 81m - w = 21v' + 20w + 81m$..

De la (1 sale: $y = 15t + 4u - 3z = 15v' + 15w + 60m$
$+ 28v' + 28w + 108m - 27t - 27v' - 108m$
$y = 19v' + 16w + 60m;$

La condición para que las incógnitas sean enteras y positivas, es:

(1)	$t = v' + w + 4m > 0$	$m > -\frac{1}{4}(v'+w)$ (a)
(2)	$u = 7v' + 7w + 27m > 0$	$m > -\frac{7}{27}(v'+w)$ (b)
(3)	$v' = v' > 0$	
	$v = 2v'$	
(4)	$w = w > 0$	
(5)	$x = 21v' + 20w + 81m > 0$	$m > -\frac{1}{81}(21v'+20w)$ (c)
(6)	$y = 19v' + 16w + 60m > 0$	$m > -\frac{1}{60}(19v'+16w)$ (d)
(7)	$z = 8v' + 9w + 36m > 0$	$m > -\frac{1}{36}(8v'+9w)$ (e)

Siendo todos estos límites inferiores, debe elegirse el mayor; su comparación resulta algo difícil.

Entre (a) y (b) el mayor es (a). Entre (c) y (d) el mayor es (c) ambos en sentido algebráico. Resta comparar (a) con (c). Para valores iguales de v' y w, o mayor de v' que dé w, es (a) > (c). Tomaremos, por tanto, el límite (a). El límite (e) es menor que (a).

Si suponemos $v' = w = 1$, $m > -\frac{1}{4}.2$, $m > -\frac{1}{2}$, por tanto $m = 0, 1, 2, 3 \ldots\ldots$

Adoptando $v' = w = 1$, $m = 0$, la resolución será: $t = 2$, $u = 14$, $v = 2$, $x = 41$, $y = 35$:

$$2\ C_{18}H_{30}O_{15} + 14\ N_3O_{11}H_8 = 2\ CO_2 + NO_2 + 41.NO + 35\ H_2O + 17.C_2H_6O_6 \qquad (1').$$

Del exámen de esta fórmula se infiere que el contenido en NO_2 en el $N_2O_9H_8$ reaparece en parte en los productos de la reacción de igual modo; pero que el rendimiento en á. oxálico crist. es casi igual al de la fórmula (3). Veamos los resultados para otros valores de *v'* y *w*. Sea $v' = 4$, $w=3$, $m > -\frac{1}{4}(4+3)$, $m > -\frac{7}{4}$, $m = -1, 0\ldots$

Tomemos: $v' = 4$, $w = 3$, $m = -1$, será $t = 4 + 3 - 4 = 3$, $u = 7.4 + 7.3 - 27 = 22$, $v = 2v' = 8$, $w = 3$, $x = 21.4 + 20.3 - 81 = 63$, $y = 19.4 + 16.3 - 60 = 64$, $z = 8.4 + 9.3 - 36 = 23$.

Con estos números la reacción debe ser:

$$3\,C_{18}H_{30}O_{15} + 22\,N_3O_{11}H_8 = 8\,CO_2 + 3\,NO_2 + 63\,NO$$
$$+ 64\,H_2O + 23\,(C_2O_4H_2 + 2\,H_2O). \qquad (2')$$

que relativamente al almidón rinde $\frac{23}{3} = 7\frac{2}{3}$ de ácido oxálico, con un gasto de $\frac{23}{22} = 1{,}05$ de á. nítrico, por molécula de producto.

De igual modo podrían establecerse otras varias fórmulas de reacción. Las más ventajosas serían aquellas que hicieran a *z* un máximo y a *t* y á *y* mínimos, para un mismo valor entero de *m*.

Si volvemos ahora sobre las fórmulas (4) y (6) anteriores y que hemos llamado *reacciones límites*, recordando que el almidón, según Musculus, es $(C_6H_{10}O_5)_3$

Vemos que ambas son divisibles por 3, obteniéndose:

$$C_6H_{10}O_5 + 3\,N_2O_9H_8 + H_2O = 6.\,NO + 9.\,H_2O +$$
$$3(C_2H_2O_4 + 2\,H_2O) \qquad (4'),$$

$$C_6H_{10}O_5 + 4\,N_2O_9H_8 + H_2O$$
$$= 6\,CO_2 + 8\,NO + 22\,H_2O \qquad (6').$$

Como no sabemos en qué grado tengan lugar estas reacciones límites, las multiplicaremos por dos indeterminadas *p* y *q* y sumándolas tendrémos la *reacción total* de acuerdo con el ***principio de la independencia de las reacciones***:

$$p.\ C_6 H_{10} O_5 + 3p\ N_2 O_9 H_8 + p.\ H_2 O$$
$$= 6p.\ NO + 9p.\ H_2 O + 3p\ (C_2 H_2 O_4 + 2 H_2 O)$$
$$q.\ C_6 H_{10} O_5 + 4q\ (N_2 O_9 H_8 + q.\ H_2 O$$
$$= 6q.\ CO_2 + 8q.\ N_2 O + 22q.\ H_2 O$$
$$(p + q)\ C_6 H_{10} O_5 + (3p + 4q)\ N_2 O_9 H_8 + (p + q)\ H_2 O$$
$$= 6p.\ NO + 6q.\ CO_2 + (9p + 22q)\ H_2 O + 8q.\ NO +$$
$$3p\ (C_2 H_2 O_4 + 2 H_2 O).$$

y restableciendo el factor 3 suprimido, se llega a la fórmula:

$$(*)\quad (p + q)\ C_{18} H_{30} O_{15} + 3\ (3p + 4q)\ N_2 O_9 H_8 +$$
$$3 (p + q)\ H_2 O = 3\ (6p. + 8q)\ NO + 18q.\ CO_2 +$$
$$3(9p + 22q)\ H_2 O + 9p\ (C_2 H_2 O_4 + 2 H_2 O),$$

en la que dando valores enteros a p y q, obtendrémos cuantas fórmulas deseemos.

Para $p = q = 1$, viene la *reacción de equilibrio*:

$$2\ C_{18} H_{30} O_{15} + 21\ N_2 O_9 H_8 + 6\ H_2 O = 42\ NO + 18\ CO_2$$
$$+ 93\ H_2 O + 9\ (C_2 H_2 O_4 + 2\ H_2 O). \qquad (R.\ e.).$$

Este procedimiento es el seguido por el profesor Sorkau al tratar algebráicamente los sistemas indeterminados, pero no considera este ejemplo. Más, ya se advierte por él, que nuestro *método directo,* puede llevar al del doctor Sorkau.

Las consideraciones expuestas anteriormente nos permiten en este caso *reducir el grado de indeterminación del sistema,* y esa ventaja debe ser utilizada cada vez que se presente. Al prescindir del agua del primer miembro la ecuación simbólica deviene, si se emplea el á. nítrico cuadrihidratado puro:

$$u.\ C_{18} H_{30} O_{15} + v.\ N_2 O_9 H_8 = w.\ CO_2 + x.\ NO + y.\ H_2 O$$
$$+ z\ (C_2 H_2 O_4 + 2 H_2 O) \qquad R.\ s.$$

$$\begin{array}{lr}
18u = w + 2z & \text{ecuación del C.}\\
30u + 8v = 2y + 6z & \text{„ „ H.}\\
15u + 9v = 2w + x + y + 6z & \text{„ „ O.}\\
2v = x & \text{„ „ N.}
\end{array}$$

Sistema que se ha reducido a *cuatro ecuaciones* con *seis incógnitas*:

Se advierte que $w = 2w'$, $x = 2x'$; las ecuaciones simplificadas se convierten en las siguientes:

$$A\left|\begin{array}{lr}
9u - w' - z = 0 & (1)\\
15u + 4v - y - 3z = 0 & (2)\\
15u + 9v - 4w' - 2x' - y - 6z = 0 & (3)\\
v - x' = 0 & (4)
\end{array}\right.$$

Eliminemos la *y* entre (2) y (3) en A.

$$5v - 4w' - 2x' - 3z = 0 \qquad \text{(e. r.).}$$

El nuevo sistema equivalente es el B:

$$B\left|\begin{array}{l}
15u + 4v - y - 3z = 0 \qquad (1\\
\hline
B'\left|\begin{array}{lr}
9u - w' - z = 0 & (1)\\
v - x' = 0 & (2)\\
5v - 4w' - 2x' - 3z = 0 & (3)
\end{array}\right.
\end{array}\right.$$

En el sistema reducido B' eliminamos la x' entre (2) y (3):

$$\begin{array}{lr}
2v - 2x' = 0 & (2).2\\
5v - 4w' - 2x' - 3z = 0 & (3)\\
\hline
3v - 4w' - 3z = 0 & (3)-(2).(2)(\text{e.r.})
\end{array}$$

Viene el nuevo sistema equivalente C:

$$C\left|\begin{array}{l}
15u + 4v - y - 3z = 0 \qquad (1\\
v - x' = \qquad (2\\
\hline
C'\left|\begin{array}{lr}
9u - w' - z = 0 & (1)\\
3v - 4w' - 3z = 0 & (2)
\end{array}\right.
\end{array}\right.$$

En el sistema reducido C' eliminamos la z:

$$\begin{array}{rl} 27u \quad - 3w' - 3z = 0 & (1).3 \\ 3v - 4w' - 3z = 0 & (2). \\ \hline 27u - 3v + \quad w' \quad = 0, & \end{array}$$

ecuación final de la que inferimos que w' es de la forma $3w''$, $w' = 3w''$, $w = 2w' = 6w''$. Simplificando la (e. f.) es: $9u - v = -w''$, o bien: $v - 9u = w''$, ecuación que se satisface por $v = 10w''$ $u = w''$, siendo, por tanto, los valores generales: $v = 10w'' + 9m$, $u = w'' + m$.

La (1) de C', da: $z = 9u - w' = 9w'' + 9m - 3w''$
$= 6w'' + 9m$.

De la (2 sale x', $x' = v = 10w'' + 9m$. De la (1 sale y;

$$y = 15u + 4v - 3z,$$

$$y = 15 \ (w'' + m) + 4 \ (10w'' + 9m) - 3 \ (6w'' + 9m)$$
$$= 37w'' + 24m.$$

Estableciendo las condiciones para que las incógnitas sean positivas y los limites para la indeterminada, hallamos:

1)	u	$= w'' + m > 0$	$m > - w''$	(a)
2)	v	$= 10w'' + 9m > 0$	$m > -\frac{10}{9} w''$	(b)
3')	w''	$= w'' > 0$		
3)	w	$= 6w''$		
4)	x'	$= 10w'' + 9m > 0$	límite	(b)
4)	x	$= 2x'$		
5)	y	$= 37w'' + 24m > 0$	$m > -\frac{37}{24} w''$	(c)
6)	z	$= 6w'' + 9m > 0$	$m > -\frac{2}{3} w''$	(d)

El mayor de los límites inferiores es el (d), pues si para establecer la comparación hacemos w'' igual al m. m. c. de 3, 9, 24, es decir, igual a 72, serían los límites de m:

$m > -72$ (a'); $m > -10.8$, $m > -80$ (b),
$m > -37.3$, $m > -111$ (c'),
$m > -2.24$, $m > -48$ (d').

Supongamos ahora $w'' = 3$, $m > -2$ (d) y, por tanto, $m = -1, 0, 1, \ldots\ldots$

Sea: $w'' = 3$, $m = -1$, las funciones serán: $u = 2$, $v = 21$, $w = 18$, $x = 42$, $y = 87$, $z = 9$,

$$2\ C_{18}H_{30}O_{15} + 21\ N_2O_9H_8 = 18\ CO_2 + 42\ NO$$
$$+ 87\ H_2O + 9\ (C_2H_2O_4 + 2\ H_2O). \quad (1)$$

Para $w'' = 1$, $m = 0, 1, 2, 3\ldots\ldots$; $w = 1$, $m = 0$, viene: $u = 1$, $v = 10$, $w = 6$, $x = 20$, $y = 37$, $z = 6$, y la reacción:

$$C_{18}H_{30}O_{15} + 10\ N_2O_9H_8 = 6\ CO_2 + 20NO + 37\ H_2O +$$
$$6\ (C_2H_2O_4 + 2\ H_2O) \quad (2).$$

La condición para anular el CO_2 sería $w'' = 0$, y en tal caso *m* debe ser positiva, p. ej.: $m = 1$, $w'' = 0$, $m = 1$, dan, $u = 1$, $v = 9$, $w = 0$, $x = 18$, $y = 24$, $z = 9$. la reacción sería

$$C_{18}H_{30}O_{15} + 9\ N_2O_9H_8 = 18\ NO + 24\ H_2O +$$
$$9\ (C_2H_2O_4 + 2\ H_2O) \ (1^a\ \text{Reacción límite}).$$

La 2^a resulta de hacer $z = 0$, o $6w'' + 9m = 0$, que implica $m = -\frac{2}{3}w''$; $w'' = 3$, $m = -2$, que dá: $u = 1$, $v = 12$, $w = 18$, $x = 24$, $y = 63$, $z = 6.3 - 9.2 = 0$. La reacción se convierte en:

$$C_{18}H_{30}O_{15} + 12\ N_2O_9H_8 = 18\ CO_2 + 24\ NO + 63\ H_2O.$$

2^a reacción límite.

La multiplicación de estas reacciones por las indeterminadas *p, q,* y la suma ulterior de las igualdades nos llevaría a la reacción general:

$$(p+q)\ C_{18}H_{30}O_{15} + 3\ (3p + 4q)\ N_2O_9H_8 = 18q.\ CO_2 +$$
$$6(3p + 4q)\ NO + 3\ (8p + 21q)\ H_2O + 9p\ (C_2H_2O_4$$
$$+ 2\ H_2O).\ (R.\ g.).$$

o como hemos supuesto que el almidón es $(C_6H_{10}O_5)_3$, dividiendo por 3, sería:

$$(p+q)\ C_6H_{10}O_5 + (3p+4q)\ N_2O_9H_8 = 6q.\ CO_2 + 2(3p+4q)\ NO + (8p+21q)\ H_2O + 3p\ (C_2H_2O_4 + 2\ H_2O).$$

(R. g.).

asignando valores arbitrarios, pero enteros, a p y q podemos expresar de un presar de un indefinido número de maneras esta reacción.

Adviértase que los coeficientes del CO_2, w; y del NO, x, resultan pares en la fórmula general, como habíamos previsto por el análisis.

ANGEL PEREZ HERNANDEZ.

(Continuará)